

**PRODUCTION OF 1-HEXENE****Publication number:** JP8183747**Publication date:** 1996-07-16**Inventor:** TAMURA MITSUHIKA; UCHIDA KENJI; IWANAGA SEIJI; ITO TEISHO**Applicant:** SUMITOMO CHEMICAL CO**Classification:****- international:** *B01J31/18; C07B61/00; C07C2/30; C07C2/32; C07C2/36; C07C11/107; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/107; B01J31/18; C07C2/32***- European:** C07C2/30; C07C2/36**Application number:** JP19950141629 19950608**Priority number(s):** JP19950141629 19950608; JP19940211457 19940905; JP19940269845 19941102**Also published as:**EP0699648 (A1)  
US6521806 (B1)  
CN1128745 (A)  
EP0699648 (B1)

Report a data error here

**Abstract of JP8183747**

**PURPOSE:** To provide a method for producing 1-hexene excellent in catalytic activity and selectivity and capable of suppressing the energy requirement for the separation and collection of the product low.

**CONSTITUTION:** This is a process for producing 1-hexene by trimerizing ethylene in a 1-hexene solvent, wherein a catalyst prepared by contacting the following (A), (B), (C) and (D) with each other in a 1-hexene solvent is used. (A) is a chromium-containing compound expressed by the general formula CrX<sub>k</sub>Y<sub>m</sub> (X is a carboxylic acid residue, a 1,3-diketone residue, a halogen atom or an alkoxyl group; Y is an amine, a phosphine, a phosphineoxide, a nitrosyl group or an ether). (B) is a trialkylaluminum or a dialkylaluminumhydride. (C) is a pyrrole or its derivative. (D) is a halide of an atom of the group 13 expressed by the general formula MTU<sub>3-t</sub> (M is an atom of the group 13; T is an alkyl group, an aryl group, an allyl group or hydrogen atom; U is a halogen atom) or a halide of an atom of the group 14 expressed by the general formula M'T't' U'<sub>4-t'</sub> (M' is an atom of the group 14).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-183747

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 11/107		9546-4H		
B 01 J 31/18	X			
C 07 C 2/32				
// C 07 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平7-141629	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成7年(1995)6月8日	(72)発明者	田村 光久 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平6-211457	(72)発明者	内田 健司 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(32)優先日	平6(1994)9月5日	(72)発明者	岩永 清司 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平6-269845		最終頁に続く
(32)優先日	平6(1994)11月2日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 1-ヘキセンの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】1-ヘキセン溶液中でエチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法において、1-ヘキセン溶液中、下記(A)、(B)、(C)及び(D)を接触させることにより得られる触媒系を用いる1-ヘキセンの製造方法。

(A)：一般式 $C_r X_k Y_m$ で表されるクロム含有化合物(ここで、Xはカルボン酸残基、1, 3-ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシル基を表し、Yはアミン類、ホスフィン類、ホスフィンオキサイド類、ニトロシル基又はエーテル類を表す。)

(B)：トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドリド

(C)：ピロール類又はその誘導体

(D)：一般式 $M T t U_s$ で表される13族ハロゲン化合物(ここで、Mは13族原子を表し、Tはアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、Uはハロゲン原子を表す。)又は一般式 $M' T' t' U'$ 、 $t'$ で表される14族ハロゲン化合物(ここで、 $M'$ は14族原子を表す。)

【効果】触媒活性及び選択率に優れ、1-ヘキセンを分離取得するに際して必要な分離エネルギーを低く抑制し得る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1-ヘキセン溶媒中でエチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法において、1-ヘキセン溶媒中、下記 (A)、(B)、(C) 及び (D) を接触させることにより得られる触媒系を用いることを特徴とする1-ヘキセンの製造方法。

(A)：一般式  $C_r X_k Y_m$  で表されるクロム含有化合物（ここで、Xはカルボン酸残基、1, 3-ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシル基を表し、kは2~4の整数を表す、Y<sub>m</sub>のYはアミン類、ホスフィン類、ホスフィンオキサイド類、ニトロシル基又はエーテル類を表し、mは0~6の整数を表す。ただし、Y<sub>m</sub>の各Yは同一でもよく、異なってもよい。）

(B)：トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムとドリド

(C)：ピロール類又はその誘導体

(D)：一般式  $M^+ t^- U^-$  で表される13族ハロゲン化合物（ここで、Mは13族原子を表し、Tはアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、Uはハロゲン原子を表し、tは0以上、3未満の実数を表す。）又は一般式  $M^+ T^- t^- U^-$  で表される14族ハロゲン化合物（ここで、M<sup>+</sup>は14族原子を表し、T<sup>-</sup>はアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、U<sup>-</sup>はハロゲン原子を表し、t<sup>-</sup>は0以上、4未満の実数を表す。）

【請求項2】 (A)において、Xはハロゲン原子である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 (B)がトリアルキルアルミニウムである請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、1-ヘキセンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、1-ヘキセン溶媒中で得られる触媒系を用いて、1-ヘキセン溶媒中でエチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法であって、触媒活性及び三量体であるC<sub>3</sub>化合物の選択率及びC<sub>3</sub>化合物の中の1-ヘキセン純度に優れた1-ヘキセンの製造方法である。この1-ヘキセンの製造方法は、目的物である1-ヘキセンを分離取得するに際して、少ない設備費で、かつ必要な分離エネルギーを低く抑制することができる。

【0002】

【従来の技術】 エチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法としては、次の方法が知られている。すなわち、特公第4-66457号公報には、クロム化合物、アルミニウム化合物の加水分解生成物及びドナー配位子を触媒として用いる方法が開示されている。しかしながら、この方法は、触媒の活性及び選択性の点で不十分であり、かつ触媒の活性の維持が困難であるという問題を有している。特開平5-221882号公報

2

には、配位する多座配位子を有するクロム錯体及びアルミノキサンを触媒として用いる方法が開示されている。

特開平6-298673号公報には、アルミノキサン及びクロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシン及び/またはスズピンとの配位錯体を含む触媒を用いる方法が開示されている。しかしながら、これらの方法は、触媒の活性あるいは選択性の点で不十分である。ヨーロッパ特許第611743号公報には、クロム化合物、アルキルアルミニウム化合物及びアミンまたは金属アミドを触媒として用いる方法が開示されている。しかしながら、この方法は、触媒の活性及び選択性の点で不十分である。

【0003】 また、特開平3-128904号公報には、クロム含有錯体化合物及びアルミニウム化合物を触媒として用いる方法が開示されている。特開平6-239920号公報には、クロム化合物、アルミニウム化合物及びピロール化合物を触媒として用いる方法が開示されている。特開平6-157655号公報には、クロム塩、アルミニウム化合物及びピロールを含む化合物を触媒として用いる方法が開示されている。しかしながら、これらの方法は、1-ヘキセン以外の化合物を溶媒として用いるために、目的物である1-ヘキセンと溶媒の分離工程を必要とし、余分なエネルギーを消費するという問題を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、1-ヘキセン溶媒中で得られる触媒系を用いて、1-ヘキセン溶媒中でエチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法であって、触媒活性及び三量体であるC<sub>3</sub>化合物の選択率及びC<sub>3</sub>化合物の中の1-ヘキセン純度に優れた1-ヘキセンの製造方法を提供することにある。この1-ヘキセンの製造方法は、目的物である1-ヘキセンを分離取得するに際して、少ない設備費で、かつ必要な分離エネルギーを低く抑制することができる。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、1-ヘキセン溶媒中でエチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法において、1-ヘキセン溶媒中、下記 (A)、(B)、(C) 及び (D) を接触させることにより得られる触媒系を用いることを特徴とする1-ヘキセンの製造方法に係るものである。

(A)：一般式  $C_r X_k Y_m$  で表されるクロム含有化合物（ここで、Xはカルボン酸残基、1, 3-ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシル基を表し、kは2~4の整数を表す、Y<sub>m</sub>のYはアミン類、ホスフィン類、ホスフィンオキサイド類、ニトロシル基又はエーテル類を表し、mは0~6の整数を表す。ただし、Y<sub>m</sub>の各Yは同一でもよく、異なってもよい。）

(B)：トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアル

ミニウムヒドリド

(C): ピロール類又はその誘導体

(D): 一般式  $M^+T^+U^-$  で表される 1 3 族ハロゲン化合物 (ここで、M は 1 3 族原子を表し、T はアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、U はハロゲン原子を表し、t は 0 以上、3 未満の実数を表す。) 又は一般式  $M^+T^+U^-$  で表される 1 4 族ハロゲン化合物 (ここで、M<sup>+</sup> は 1 4 族原子を表し、T<sup>+</sup> はアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、U<sup>-</sup> はハロゲン原子を表し、t' は 0 以上、4 未満の実数を表す。)

【0006】以下、詳細に説明する。

【0007】本発明の (A) は、一般式  $Cr X_k Y_m$  で表されるクロム含有化合物 (ここで、X はカルボン酸残基、1, 3-ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、k は 2~4 の整数を表す、Y<sub>m</sub> の Y はアミン類、ホスフィン類、ホスフィンオキシド類、ニトリル基又はエーテル類を表し、m は 0~6 の整数を表す。ただし、Y<sub>m</sub> の各 Y は同一でもよく、異なってもよい。) である。

【0008】カルボン酸残基としては、炭素数 1~20 のものが好ましく、たとえば 2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、酢酸、オキシ-2-エチルヘキサン酸、ジクロルエチルヘキサン酸、酞酸、ネオペンタン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、癸酸などの残基をあげることができる。なかでも 2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸が好ましい。

【0009】1, 3-ジケトン残基としては、炭素数 5~20 のものが好ましく、たとえば、アセチルアセトン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオン、1, 1, 1, 1-トリフルオロアセチルアセトン、ペンゾイルアセトンなどの残基をあげることができる。

【0010】ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素をあげることができる。なかでも塩素が好ましい。

【0011】アルコキシ基としては、炭素数 1~20 のものが好ましく、たとえば、t-ブトキシ基、イソブトキシ基などをあげることができる。

【0012】アミン類としては、たとえばアンモニア、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、ピリジン誘導体、イソキノリン、イソキノリン誘導体、アニンなどをあげることができる。

【0013】ピリジン誘導体として、具体的には、4-ジメチルアミノピリジン、4-シアノピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-プロピルピリジン、4-プロピルピリジン、4-イソプロピルピリジン、3-プロピルピリジン、4-ブチルピリジン、4-イソブチルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、2-フェニルピリジン、3-フェニルピリジン、4-

フェニルピリジン、2-ベンジルピリジン、4-ベンジルピリジン、4-フェニルプロピルピリジン、4-(5-ノニル)-ピリジン、3-(4-ピリジル)-1, 5-ジフェニルペンタン、2-ピニルピリジン、4-ピニルピリジン、4-ブチルピリジン、4-(1-プロペニルプロピル)ピリジン、4-ベンチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、2, 6-ルチジン、2, 4-ルチジン、2, 5-ルチジン、3, 4-ルチジン、2, 5-ルチジン、2-メチル-4-エチルピリジン、2-メチル-5-エチルピリジン、3-メチル-4-エチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジン、3, 4-ジエチルピリジン、3, 5-ジエチルピリジン、2-メチル-5-ブチルピリジン、2, 6-ジプロピルピリジン、2, 6-ジ-tert-ブチルピリジン、2, 6-ジフェニルピリジン、2, 3-シクロペンテノピリジン、2, 3-シクロヘキセノピリジン、2-メチル-6-ピニルピリジン、5-エチル-2-ピニルピリジン、2, 4, 6-コリジン、2, 3, 5-コリジン、2-メチル-3-エチル-6-プロピルピリジン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジンなどをあげることができる。

【0014】イソキノリン誘導体として、具体的には、1-メチルイソキノリン、3-メチルイソキノリン、フェナンスリンなどをあげることができる。

【0015】ホスフィン類としては、たとえばトリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどをあげることができる。

【0016】ホスフィンオキシド類として、具体的には、トリブチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシドなどをあげることができる。

【0017】エーテル類として、具体的には、テトラヒドロフランをあげることができる。

【0018】(A) の具体例としては、トリクロロトリス (エチレンジアミン) クロム (III) 3, 5 水和物、トリクロロトリス (4-ジメチルアミノピリジン) クロム (III)、トリクロロトリピリジンクロム (III)、トリクロロトリ (4-エチルピリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (4-イソプロピルピリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (4-tert-ブチルピリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (4-フェニルピリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (4-フェニルプロピルピリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (4-(5-ノニル)-ピリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (3, 5-ルチジン) クロム (III)、トリプロモトリピリジンクロム (III)、トリフルオロトリピリジンクロム (III)、ジクロロビス (ピリジン) クロム (II)、ジプロモビス (ピリジン) クロム (II)、トリクロロトリイソキノリンクロム (III)、トリクロロトリアニンクロム (III)、トリクロロトリテトラヒドロフランクロム (II) 1)、クロム (III) トリス (2-エチルヘキサエー

5

ト)、クロム (II) ビス (2-エチルヘキサノエート)、クロム (III) トリス (ナフテネート)、クロム (II) ビス (ナフテネート)、クロム (III) トリス (アセテート)、クロム (II) ビス (アセテート)、クロム (III) トリス (アセチルアセトナート)、クロム (II) ビス (アセチルアセトナート)、クロム (III) トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジジオナート)、クロム (IV) テトラ (t-ブトキシド)、ジクロロジニトロシルビス (トリフェニルホスフィンオキサイド) クロム、ジクロロビス (トリフェニルホスフィンオキサイド) クロム (II)、ジクロロジニトロシルビス (4-エチルビリジン) クロム、トリクロロビス (トリブチルホスフィン) クロム (III) 二量体、トリクロロ (1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン) クロム (III) などあげることができる。なかでも、トリクロロリス (エチレンジアミン) クロム (III) 3, 5水和物、トリクロロトリス (4-ジメチルアミノビリジン) クロム (III)、トリクロロトリビリジクロム (III)、トリクロロトリ (4-エチルビリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (4-イソプロピルビリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (4-エチルビリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (4-フェニルビリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (4-フェニルプロピルビリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (4- (5-ノニル) -ビリジン) クロム (III)、トリクロロトリ (3, 5-メチルチン) クロム (III)、トリクロロトリ (3, 5-メチルチン) クロム (III)、トリクロロトリ (3, 5-メチルチン) クロム (III) が好ましい。

【0019】本発明の (A) においては、Xはハロゲン原子であり、kは2又は3であるものが、特に好ましい。

【0020】本発明の (B) は、トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドリドである。

【0021】(B) 中のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基などを例示することができる。

【0022】(B) 成分の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどをあげることができる。なかでもトリエチルアルミニウムが好ましい。

【0023】本発明の (C) は、ピロール類又はその誘導体である。

【0024】(C) の具体例としては、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、2, 5-ジエチルピロール、2, 5-ジプロピルピロール、2-メチルピロール、2-エチルピロール、3-メチルピロール、3-エチルピ

6

ロール、3-プロピルピロール、3-ブチルピロール、3-ヘプチルピロール、3-オクチルピロール、3-エチル-2, 4-ジメチルピロール、2, 3, 4, 5-テトラメチルピロール、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインドール、インドール、カルバゾール、ジイソブチルアルミニウム-2, 5-ジメチルピロリド、ジエチルアルミニウム-2, 5-ジメチルピロリド、ジメチルアルミニウム-2, 5-ジメチルピロリド、ジイソブチルアルミニウムピロリド、ジエチルアルミニウムピロリド、ジメチルアルミニウムピロリドなどをあげることができる。

【0025】本発明の (D) は、一般式  $MT_tU_{3-t}$  で表される13族ハロゲン化合物 (ここで、Mは13族原子を表し、Tはアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、Uはハロゲン原子を表し、tは0以上、3未満の実数を表す。) 又は一般式  $M^+T^-t^+U^{3-t-}$  で表される14族ハロゲン化合物 (ここで、M<sup>+</sup>は14族原子を表し、T<sup>-</sup>はアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、U<sup>-</sup>はハロゲン原子を表し、t<sup>+</sup>は0以上、4未満の実数を表す。) である。

【0026】13族原子としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムをあげることができる。なかでもアルミニウムが好ましい。

【0027】ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素をあげることができる。なかでも塩素、臭素が好ましい。

【0028】14族原子としては、炭素、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛をあげることができる。なかでも炭素、珪素、ゲルマニウム、錫が好ましい。

【0029】13族ハロゲン化合物として、具体的には、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジイソブチルアルミニウム、2塩化エチルアルミニウム、2塩化イソブチルアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのハロゲン化アルミニウム化合物をあげることができる。

【0030】14族ハロゲン化合物として、具体的には、臭化n-ブチル、臭化イソブチル、臭化t-ブチル、臭化n-ヘキシル、臭化n-オクチル、1, 4-ジプロモブタン、1, 6-ジプロモヘキサン、塩化n-ブチル、塩化イソブチル、塩化t-ブチル、塩化n-ヘキシル、塩化n-オクチル、1, 4-ジクロロブタン、1, 6-ジクロロヘキサン、臭化ベンゼン、塩化ベンゼンなどの有機ハロゲン化合物、四塩化ゲルマニウムなどのハロゲン化ゲルマニウム化合物、四塩化スズなどのハロゲン化錫化合物、トリメチルクロロシランなどのハロゲン化硅素化合物などをあげることができる。

【0031】(A) / (B) / (C) / (D) の使用量比 (モル比) は、通常 1 / (1~100) / (1~500) / (1~500)、好ましくは 1 / (5~75) /

7

(1~20) / (1~30) さらに好ましくは1 / (5~50) / (1~10) / (1~10) である。(A)が過少であるか活性が不十分なことがある。(B)が過少であるか活性が不十分なことがある。(C)が過少であると1-ヘキセンの選択率が低下することがある。

【0032】(A)、(B)、(C)及び(D)を接触させるに際しては、1-ヘキセンを溶媒として用いる必要がある。このことにより、目的物である1-ヘキセンを分離取得するに際して少ない設備費でかつ必要な分離エネルギーを低く抑制し得る。すなわち、1-ヘキセン以外の溶媒、たとえばブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、1-オクテン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどを用いた場合には、経済性の面からこれらの溶媒の回収設備を必要とし、また高圧の三量化反応器は使用する溶媒の容積に対応して大きくなることになる。さらに目的物である1-ヘキセンと溶媒との分離に余分なエネルギーを消費することになる。すなわち1-ヘキセンを溶媒として用いた場合には、固定費と用費をともに小さくできる特長がある。

【0033】本発明の触媒系を調製するには、たとえば、窒素、アルゴンなどの不活性ガスあるいは、反応原料のエチレンガスの雰囲気下、溶媒である1-ヘキセンに(A)~(D)の成分を攪拌して溶解又は懸濁させればよい。ここで、(A)、(C)及び(D)を最初に添加し、更に該溶液系に(B)を添加することが好ましい。なお、得られた触媒系は、溶媒である1-ヘキセンを除去することなく、そのまま三量化反応に供することができる。

【0034】本発明の三量化反応は、たとえば次のとおり実施される。すなわち、耐圧反応容器に上記の触媒系及び溶媒である1-ヘキセンを仕込み、次にエチレンを導入し、昇温して反応させればよい。触媒の使用量は、反応液中のクロム原子の濃度が0.00001~0.05モル/lとなるように設定することが好ましく、更に好ましくは0.0001~0.01モル/lである。該触媒系の使用量が過少な場合は活性が不十分なことがある。反応温度は、通常20~200℃、好ましくは20~150℃である。反応温度が低すぎる場合は活性が低く、一方反応温度が高すぎる場合は目的物である1-ヘキセンの選択率が低くなる可能性がある。反応圧力は、通常大気圧~200kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは100~1000kg/cm<sup>2</sup>である。反応圧力が低すぎる場合は活性が不十分なことがある。反応時間は、通常0.1~8hr、好ましくは0.5~7hrである。反応時間が短すぎる場合は反応率が低くなる可能性がある。本発明の反応混合物から目的の1-ヘキセンを分離回収するには、たとえば蒸留などの方法が用いられる。

【0035】なお、本発明の触媒系は、上記の使用法による他、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、ゼオ

8

ライト、リン酸アルミニウムなどの無機担体、イオン交換樹脂、ポリスチレン、ポリビニルピロリジンなどの有機担体などに担持させた担持触媒として用いてもよい。

【0036】なお、上記のとおり、三量化反応を実施する際の溶媒としては、1-ヘキセンが用いられる。ここで用いられる1-ヘキセンは、触媒系を調製する際の溶媒として一括して用いてもよく、又は触媒系を調製する際の溶媒として用いた1-ヘキセンに追加して添加してもよい。

【0037】本発明の特徴は、触媒を製造する際及び三量化反応を実施する際の溶媒を、1-ヘキセンに限定した点に存する。これらの理由は、前記のとおりである。なお、1-ヘキセン以外の溶媒中に保存されている(A)~(D)成分を用いる場合、該少量の溶媒が触媒系又は三量化反応系に混入することがあるが、かかる少量(たとえば三量化反応系の全1-ヘキセンに対して5重量%以下)の溶媒の存在は許容できる。

【0038】更に、本発明においては、反応系に水素を添加して行うことにより、反応中に結状の粘性ポリマー物質の副生を伴わず、よって極めて円滑に反応を行うことができる。水素の使用量は、エチレン並びに水素中における水素(ガス)の濃度が通常0.1~50モル%、好ましくは1~25モル%となるように調整する。水素の量が過少な場合は、結状の粘性ポリマー物質の副生を抑制する効果が不十分なことがあり、一方水素の量が過多な場合は触媒の活性低下又は1-ヘキセンへの選択率の低下を起す場合がある。

【0039】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明する。

【0040】実施例1

アルゴンの雰囲気下、あらかじめ脱気、脱水した1-ヘキセン溶媒20mlを氷水浴で2~3℃に冷却し、そこに(A1)トリクロロリス(4-ジメチルアミノピロリジン)クロム(III)13.4mg(0.026ミリモル)及び(C1)2,5-ジメチルピロリ7.2mg(0.076ミリモル)(9.5重量%のヘプタン溶液)及び(D1)四塩化ゲルマニウム14.7mg(0.069ミリモル)(0.8mo/lのヘプタン溶液)を攪拌させて懸濁液を得た。次に、水で10℃以下に冷却された内容積0.5lの耐圧反応容器にエチレン雰囲気下、上記の懸濁液、(B1)トリエチルアルミニウム85.5mg(0.75ミリモル)(1.0mo/lのヘプタン溶液)及び1-ヘキセン溶媒140mlを仕込み、次にエチレンを圧力25kg/cm<sup>2</sup>Gに導入した。更に、攪拌し、昇温を行い三量化反応を実施した。なお、反応温度100℃、反応圧力40kg/cm<sup>2</sup>G及び反応時間は2hrとし、反応中、エチレンは需要に応じて供給した。反応混合物を固液分離し、固体の重量からポリマー生成量を求め、また液相をガスクロマトグラフィーにて分析して、生成物の量を求めた。

条件及び結果を表1及び表2に示した。

【0041】実施例2

クロム含有化合物を(A1)トリクロロトリス(4-ジメチルアミノピリジン)クロム(III)の代わりに(A2)トリクロロトリス(エチレンジアミン)クロム(III)3、5水和物10、5mg(0.026ミリモル)としたこと以外は実施例1と同様に反応を行った。

【0042】実施例3

クロム含有化合物を(A1)トリクロロトリス(4-ジメチルアミノピリジン)クロム(III)の代わりに(A\*10)

\*3)クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)12、3mg(0.026ミリモル)(0.8重量%のヘプタン溶液)とし、反応温度を80℃としたこと以外は実施例1と同様に反応を行った。

【0043】比較例1

(D1)四塩化ゲルマニウムを用いないこと以外は実施例2と同様に反応を行った。

【0044】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
触媒成分				
種類 #1				
(A)	A1	A2	A3	A2
(B)	B1	B1	B1	B1
(C)	C1	C1	C1	C1
(D)	D1	D1	D1	—
組成 #2				
(A)	1	1	1	1
(B)	29	29	30	29
(C)	3	3	3	3
(D)	3	3	3	3
触媒調製温度℃ #3	(10)	(10)	(10)	(10)
触媒使用量 #4	0.16	0.16	0.16	0.16
反応温度 ℃	100	100	80	100
反応圧力 kg/cm <sup>2</sup> G	40	40	40	40
反応時間 hr	2	2	2	2

【0045】

※30※【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
結果				
活性 g/g-Cr #5	58440	55672	57922	26020
選択率 % #6				
C <sub>1</sub> 化合物 #7	79.8	74.8	70.9	28.3
1-ヘキセン	78.8	73.3	69.6	22.7
C <sub>2</sub> 化合物	0.1	0.2	0.2	7.0
C <sub>3</sub> 化合物	0.4	0.7	0.8	6.3
C <sub>4</sub> 化合物	17.3	20.9	22.4	42.2
ポリマー	(0.1)	0.1	0.5	0.2
1-ヘキセン純度 #8	98.6	98.1	98.2	80.2

【0046】\*1 触媒成分 種類

A1: トリクロロトリス(4-ジメチルアミノピリジン)クロム(III)

A2: トリクロロトリス(エチレンジアミン)クロム(III)3、5水和物

A3: クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)

B1: トリエチルアルミニウム

C1: 2, 5-ジメチルピロール

D1: 四塩化ゲルマニウム

【0047】\*2 触媒成分 組成

(A) 成分1モルあたりの使用割合(モル)

\*3 触媒調製温度

(A)、(B)、(C)及び(D)成分の接触温度

## \*4 触媒使用量

耐圧反応器に仕込んだ溶媒中のクロム原子の濃度（ミリモル／l）

\*5 活性：触媒のクロム原子1gあたりの総生成物（生成1-ヘキセン、生成ポリマー、その他の生成物）量（g）

【0048】\*6 選択率

$C_6$ 化合物：生成 $C_6$ 化合物（g）／総生成物量（g）×100

1-ヘキセン：生成1-ヘキセン（g）／総生成物量（g）×100

$C_4$ 化合物：生成 $C_4$ 化合物（g）／総生成物量（g）×100

$C_3$ 化合物：生成 $C_3$ 化合物（g）／総生成物量（g）×100

$C_{10}$ 化合物：生成 $C_{10}$ 化合物（g）／総生成物量（g）×100

ポリマー：生成ポリマー量（g）／総生成物量（g）×100

\*7  $C_6$ 化合物：生成1-ヘキセン、生成2-ヘキセン、生成3-ヘキセン、生成ヘキサシ

\*8 1-ヘキセン純度：生成1-ヘキセン（g）／生成 $C_6$ 化合物（g）×100

【0049】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、エチレンを三量化することにより1-ヘキセンを製造する方法であって、触媒活性及び選択率に優れ、かつ目的物である1-ヘキセンを分離取得するに際して必要な分離エネルギーを低く抑制し得る1-ヘキセンの製造方法を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 禎昭

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内